

com to US
5,840,456

Ref. 4

14

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-106105

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087			G 0 3 G 9/08	3 3 1
9/09				3 6 1
9/08				3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平8-220324	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成8年(1996)8月2日	(72) 発明者	富田 正実 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願平7-222708	(72) 発明者	矢口 宏 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(32) 優先日	平7(1995)8月8日	(72) 発明者	朝比奈 安雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラートナー

(57) 【要約】

【課題】 定着ローラーにオイルを塗布することなしに、①良好な定着性を示し、②光沢性、透明性が高く、③高温オフセットが十分に防止されるフルカラートナーを提供すること。

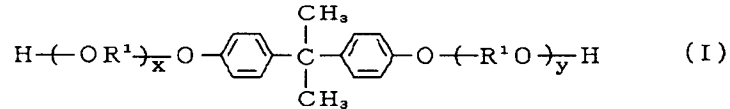
【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスからなるトナーにおいて、前記結着樹脂は互に相溶する軟化点85～110℃の結着樹脂Aと軟化点115～135℃の結着樹脂Bを含み、しかも結着樹脂中に結着樹脂とは非相溶の融点65～90℃のワックスが分散されているものとする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスからなるトナーにおいて、前記結着樹脂は互に相溶する軟化点85～110℃の結着樹脂Aと軟化点115～135℃の結着樹脂Bを含み、しかも結着樹脂中に結着樹脂とは非相溶の融点65～90℃のワックスが分散されていることを特徴とするカラートナー。

【請求項2】 前記結着樹脂A及びBの分子量分布において、いずれも分子量LogMが3.5～4.5のメイ*



(式中、R¹は炭素数2～4のアルキレン基であり、x、yは正の整数であり、その和の平均値は2～16である。)で示されるジオール成分と、
ロ、2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低*



【化3】



(式中R²、R³は炭素数4～20の飽和若しくは不飽和の炭化水素基である。)で示される2価カルボン酸若しくはその無水物を含有する酸成分、又は該カルボン酸若しくはその無水物に更にトリメリット酸若しくはその無水物を含有する酸成分、とを縮合重合して得られるポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項3記載のカラートナー。

【請求項5】 前記結着樹脂に非相溶のワックスの分子量分布Mw/Mnが1.0～1.2であることを特徴とする請求項1記載のカラートナー。

【請求項6】 前記結着樹脂に非相溶のワックスがエステル系又はオレフィン系のワックスであることを特徴とする請求項1又は5記載のカラートナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成された静電潜像を現像するためのカラートナー、特に定着装置にオイルを必要としないカラートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式を用いたハードコピーは、白黒からフルカラーへの展開が急速になされつつあり、フルカラーの市場は特に拡大している。フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は、一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナー又はそれに黒色を加えた4色を用いて全ての色の再現を

2

*ンピークを持つことを特徴とする請求項1記載のカラートナー。

【請求項3】 前記結着樹脂A及びBがポリエステル樹脂又はポリオール樹脂からなることを特徴とする請求項1又は2記載のカラートナー。

【請求項4】 前記ポリエステル樹脂が、
イ、下記の一般式(I)

【化1】

※級アルキルエステルからなる群から選ばれる下記一般式
(II)又(III)

【化2】

行なうものである。その一般的方法は、まず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで現像、転写工程を経てトナーは支持体に保持される。次いで前述の工程を順次複数回行い、レジストレーションを合せつつ、同一支持体上にトナーは重ね合わせられ、ただ一回のみの定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0003】このような、複数回の現像を行ない、定着工程として同一支持体上に色の異なる数種のトナー像の重ね合わせを必要とするカラー電子写真法では、カラートナーが持つべき定着特性はきわめて重要な要素である。すなわち、定着したカラートナーは、トナー粒子による乱反射を出来る限り抑え、適度の光沢性やつやが必要である。また、トナー層の下層にある異なる色調のトナー層を妨げない透明性を有し、色再現性の広いカラートナーでなければならない。

【0004】一方、カラートナーの定着に用いられる定着器は、表面剥離性の優れた材料を用いたローラーを用いるものの、ローラー表面にオイルを塗布したものが殆どである。ところが、離型性を増すための多量のオイル塗布は、転写紙のオイル汚れ、コストアップ、オイルを収納するタンクのスペースが必要になり、定着器が大型化する等の問題がある。

【0005】一般に、カラートナーの定着にオイルを塗布する理由は、以下の通りである。すなわち、一般にカ

ラートナーは白黒プリント用の黒トナーに対して、定着加熱時に、より熱熔融性を増し、低粘度化して、光沢や透明性を得る必要がある。しかし、このような樹脂を用いたトナーは、熱熔融時の分子間凝集力が低下しやすくなるため、定着ローラーを通過時に熱ローラーへのトナーの付着性が増して、高温オフセット現象が発生する。従って、この高温オフセットを防止するために、定着ローラーにオイルを塗布して、定着ローラーへのトナーの付着性を低減することが一般的である。

【0006】また、定着ローラーへオイルを塗布しない、いわゆるオイルレストナーが試みられており、一般的にワックスをトナー中に分散させることが提案されている。しかし、カラートナーの場合、前述のように、低粘度化したトナーからワックスが十分に染み出す必要があり、オフセット防止することが困難である。また、白黒プリント用の黒トナーの様に、高粘性のトナーの場合には、トナーの熱熔融時の分子間凝集力が高いため、ワックスが少量染み出すことでオフセットが防止できるが、十分なトナーの熔融は行なわれておらず、光沢や、透明性が不十分である。

【0007】詳しく説明すると、結着樹脂として特定のポリエステル樹脂を使用したカラートナーが種々提案されている（例えば、特公平8-12475号、特開平5-158282号、特開平7-333903号公報等）がオイルレスでは耐オフセット性が不十分であったり、微量のオイル塗布を必要とする場合がある。また、結着樹脂の分散液の濃度7~30%のトナーが提案されている（特開平5-158281号公報）が、これもオイルレスでは耐オフセット性が不十分である。また、特定のポリエステル樹脂に特定のシリコンワニスを加え、それに顔料を加えたマゼンタトナー（特開昭51-144625号公報）や特定のポリエステル樹脂を用い、結着樹脂とワックスの屈折率を限定したトナー（特開平7-333904号公報）が提案されているが、高い光沢を得ることが困難である。更に、ポリオレフィンワックスを含む顔料分散樹脂を含有し、結着樹脂と顔料分散用樹脂のSP値の差を規定したカラートナー（特開平7-219274号公報）及び該トナーを用いる定着ローラー*

*が表面層にフッ素樹脂で被覆された弾性層を有するものであること（特開平7-311479号公報）が提案されているが、オイルレス性を付与するのに、ポリオレフィンワックスの効果のみを期待するのは十分ではない。また、特定の物性を有するエステルワックスを含有するトナー（特開平8-50367号、特開平8-50368号各公報）が提案されており、エステルワックスの分子量や組成を規定しているが、定着時に瞬時にワックスの染み出しが行なわれず、オフセットが発生する場合がある。以上のことから明らかなように、オイルを用いない定着装置に使用可能で、耐オフセット性、十分な光沢性、透明性を有するカラートナーは、得られていないのが現状である。

【0008】

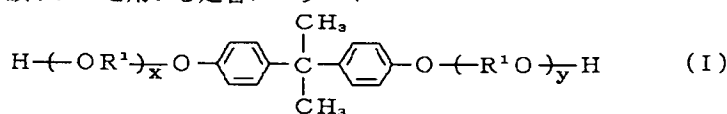
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は上記従来技術の実情に鑑みてなされたものであって、フルカラートナーにおいて、定着ローラーにオイルを塗布することなく、①良好な定着性を示し、②光沢性、透明性が高く、③高温オフセットが十分に防止されるフルカラートナーを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第一に、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスからなるトナーにおいて、前記結着樹脂は互に相溶する軟化点85~110℃の結着樹脂Aと軟化点115~135℃の結着樹脂Bを含み、しかも結着樹脂中に結着樹脂とは非相溶の融点65~90℃のワックスが分散されていることを特徴とするカラートナーが提供される。第二に、前記結着樹脂A及びBの分子量分布において、いずれも分子量LogMが3.5~4.5のメインピークを持つことを特徴とする上記第一に記載したカラートナーが提供される。第三に、前記結着樹脂A及びBがポリエステル樹脂又はポリオール樹脂からなることを特徴とする上記第一又は第二に記載したカラートナーが提供される。第四に、前記ポリエステル樹脂が、

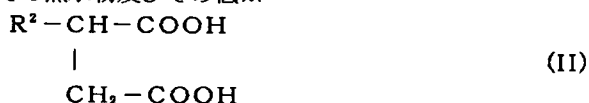
イ、下記の一般式（I）

【化1】

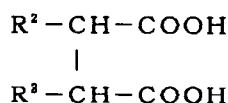


（式中、R¹は炭素数2~4のアルキレン基であり、x、yは正の整数であり、その和の平均値は2~16である、）で示されるジオール成分と、
ロ、2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低*

※級アルキルエステルからなる群から選ばれる下記一般式（II）又（III）
【化2】



【化3】



(式中 R^2 、 R^3 は炭素数4～20の飽和若しくは不飽和の炭化水素基である、)で示される2価カルボン酸若しくはその無水物を含有する酸成分、又は該カルボン酸若しくはその無水物に更にトリメリット酸若しくはその無水物を含有する酸成分、とを縮合重合して得られるポリエステル樹脂であることを特徴とする上記第三に記載したカラートナーが提供される。第五に、前記結着樹脂に非相溶のワックスの分子量分布 Mw/Mn が1.0～1.2であることを特徴とする上記第一に記載したカラートナーが提供される。第六に、前記結着樹脂に非相溶のワックスがエステル系又はオレフィン系のワックスであることを特徴とする上記第一又は第五に記載したカラートナーが提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容を具体的に示す。電子写真方式におけるカラー画像を得るための加熱定着ローラーを用いた加圧定着方式において、本発明者らが検討の結果、本発明の構成からなるカラートナーを用いることにより、定着ローラーにオイルの塗布を行わなくても、十分な耐オフセット性を得ることが可能となった。すなわち、互いに相溶する軟化点85～110℃の結着樹脂Aと、軟化点115～135℃の結着樹脂Bを含有することで、定着時にトナーが低粘度化し、十分な溶融が起こる為に、光沢や透明性を得ることが可能となり、更に分子間の凝集力の低下が発生しにくく、オフセットが発生しにくくなる。また、結着樹脂AとBは互いに混練時に相溶する必要があり、相溶せずに樹脂間の界面が存在する場合には、光の屈折が界面で発生し、透明性が悪化する場合が多い。

【0011】また、結着樹脂A、Bの軟化点は上記の範囲が好ましく、上記範囲よりも低い場合には、オフセットが発生しやすくなり、更にトナーの保存時にブロッキングが発生しやすくなる。逆に、上記範囲よりも高い場合には、光沢や透明性が不十分となる。また、結着樹脂AとBの配合比率は、20:80～80:20の重量比とすることが好ましい。一方、一種類の結着樹脂で軟化点が結着樹脂AとBの中間のものを単独で用いた場合には、十分な耐オフセット性、光沢、透明性を得ることが困難である。

【0012】更に、結着樹脂とは非相溶の融点65～90℃のワックスが結着樹脂中に分散されているため、定着時にワックスがトナー表面からしみ出して、定着ローラーにオイルを塗布しない状態においても、十分な耐オフセット性を有する。ここで、ワックスは結着樹脂と非相溶であることが好ましく、相溶する場合には定着時のワックスのしみ出し効果がなくなり、オフセットが発生しやすくなる。また、ワックスの融点は上記範囲である

(III)

ことが好ましく、上記範囲よりも低い場合には、トナーの保存時のブロッキングが発生しやすくなり、オフセットが発生しやすくなる場合がある。逆に、上記範囲よりも高い場合には、定着ローラー温度が低い領域でオフセットが発生しやすくなる場合がある。

【0013】なお、結着樹脂の軟化点は以下の様に測定した。高架式フローテスター(CFT-500)(島津製作所製)を用い、ダイスの細孔の径1mm、加圧20kg/cm²、昇温速度6℃/minの条件で、1cm³の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とする。

【0014】また、ワックスの融点は以下の様に測定した。理学電機社製のRigaku THERMOFLEX TG8110型により、昇温速度10℃/minの条件にて測定し、吸熱曲線の主体極大ピークを融点とする。

【0015】また、結着樹脂同士の相溶状態や、ワックスの結着樹脂への分散状態は、透過型電子顕微鏡を用いて確認することができ、本発明における相溶及び非相溶の定義は、透過型電子顕微鏡を用いた倍率10万倍での拡大写真にもとづくものである。

【0016】また、結着樹脂A及びBの分子量分布において、いずれも分子量LogMが3.5～4.5の間にメインピークを持つこと、すなわち結着樹脂AとBの分子量のレベルを一定範囲内として近づけることが好ましい。と言うのは、結着樹脂AとBの分子量の差が大きい場合には、一定の定着温度にて均一なトナーの溶融による定着が不可能となる場合があり、定着されたトナー面の平滑性が損なわれ、適度な光沢、高い透明性が得られず、更に耐オフセット性が弱まる場合があるためである。ところが、上記分子量の範囲の場合には、特にこれらの安定性が向上する。

【0017】なお、結着樹脂の分子量測定は、以下の通りに行なった。

【GPCによる分子量測定】40℃の恒温槽中でカラムを安定させ、溶離液としてTHFを1ml/minの流速で流し、試料濃度0.05～0.5重量%に調整した試料のTHF溶液を200μl注入して測定を行なう。資料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき、リテンションタイムから決定した分子量分布より算出した。このときの検量線は、数種類の単分散ポリスチレンを標準試料として作成したものである。

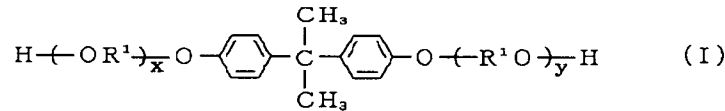
分析カラム:Excelpak SEC-G14/G16/G18

【横河アナリティカルシステムズ(株)製】

【0018】また、本発明に用いられる結着樹脂は、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂の内、いずれかの樹脂

からなることが特に好ましい。これらの樹脂は、本発明の結着樹脂A、B共に同一の樹脂であっても、異なる樹脂であっても良い。また、これらの樹脂は、光沢、透明性、対オフセット性に特に優れている。

【0019】ポリエステル樹脂として、各種のタイプの*



(式中、 R^1 は炭素数2～4のアルキレン基であり、 x 、 y は正の整数であり、その和の平均値は2～16である。)で示されるジオール成分と、
ロ、2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低*



【化3】



(式中 R^2 、 R^3 は炭素数4～20の飽和若しくは不飽和の炭化水素基である。)で示される2価カルボン酸若しくはその無水物を含有する酸成分、又は該カルボン酸若しくはその無水物に更にトリメリット酸若しくはその無水物を含有する酸成分、とを縮合重合して得られるポリエステル樹脂である。

【0020】また、上記ポリエステル樹脂においては、酸成分(ロ)の残余の化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸及びそれらの無水物、及びそれらの低級アルキルエステルなどの化合物が使用できる。また、前記一般式(II)又は(III)で示される化合物の例としては、 n -ードデセニルとはく酸、 n -ードデシルとはく酸、 n -ブチルとはく酸、イソードデセニルとはく酸、イソオクチルとはく酸等のこはく酸誘導体が挙げられる。これらのこはく酸誘導体を導入することにより、トナーとしての低温時の定着性が十分で、更に光沢も向上する。

【0021】また、前記一般式(I)で示されるジオールの例としては、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエステル(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(16)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、等が挙げられる。なお、ジオール成分に下記のような2官能以上のポリヒドロキシ化合物を、約5モル%以下使用することもできる。エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのエ

*ものが使用できるが、本発明に用いられるものとして以下のものが特に好ましい。

イ、下記の一般式(I)
【化1】

10級アルキルエステルからなる群から選ばれる下記一般式(II)又(III)
【化2】

ーテル化ポリヒドロキシ化合物等。

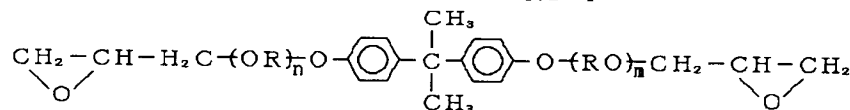
【0022】上記ポリエステル樹脂は、通常ポリオール成分と多価カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中で180～250℃の温度で縮重合することによって製造することができる。

【0023】また、ポリオール樹脂としては、各種のタイプのものが使用できるが、本発明においては、特にポリオール樹脂として、①エポキシ樹脂と、②2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物若しくはそのグリシジルエーテルと、③エポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物と、④エポキシ樹脂基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応してなるポリオールを用いることが好ましい。更にまた、①のエポキシ樹脂は、数平均分子量の相異なる少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂であることが特に好ましい。この場合のポリオール樹脂は、良好な光沢、透明性を付与し、耐オフセット性に効果がある。

【0024】本発明に用いられるエポキシ樹脂は、好ましくはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとエピクロロヒドリンを結合して得られたものである。エポキシ樹脂は安定した定着特性や光沢を得るために、数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂で、低分子量成分の数平均分子量が360～2000であり、高分子量成分の数平均分子量が3000～10000であることが好ましい。更に、低分子量成分が20～50wt%、高分子量成分が5～40wt%であることが好ましい。低分子量成分が多すぎたり、分子量360より更に低分子の場合は、光沢が出すぎたり、更には保存性の悪化の可能性がある。また、高分子成分が多すぎたり、分子量100

00より更に高分子の場合は、光沢が不足したり、更には定着性の悪化の可能性がある。

【0025】本発明で用いられる化合物として、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物としては、以下のものが例示される。エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール*



(式中、Rは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基であり、またn、mは繰り返し単位の数であり、各々1以上であってn+m=2~6である。)

【0027】また、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物若しくはそのグリシジルエーテルが、ポリオール樹脂に対して10~40wt%含まれていることが好ましい。ここで量が少ないと、カールが増すなどの不具合が生じ、またn+mが7以上であったり、量が多すぎると、光沢が出すぎたり、更には保存性の悪化の可能性がある。

【0028】本発明で用いられるエポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物としては、1価フェノール類、2級アミン類、カルボン酸類がある。1価フェノール類としては、以下のものが例示される。フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミノフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、キシレノール、p-クミルフェノール等が挙げられる。2級アミン類としては、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチル(エチル)ピペラジン、ピペリジンなどが挙げられる。また、カルボン酸類としては、プロピオン酸、カブロン酸などが挙げられる。

【0029】本発明の主鎖にエポキシ樹脂部とアルキレンオキサイド部を有するポリオール樹脂を得るためには、種々の原料組合せが可能ではある。例えば、両末端グリシジル基のエポキシ樹脂と両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物を、ジハライドやジイソシアネート、ジアミン、ジオチール、多価フェノール、ジカルボン酸と反応させることにより得ることができる。このうち、2価のフェノールを反応させるのが反応安定性の点で最も好ましい。また、ゲル化しない範囲で多価フェノール類や多価カルボン酸類を、2価フェノールと併用するのも好ましい。ここで、多価フェノール類、多価カルボン酸類の量は、全量に対し15%以下、好ましくは10%以下である。

【0030】本発明で用いられるエポキシ基と反応する

*ルとの反応生成物が挙げられる。得られた付加物をエピクロロヒドリンやβ-メチルエピクロロヒドリンでグリシジル化して用いてもよい。特に下記一般式(IV)で表わされるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテルが好ましい。

【0026】

【化4】

活性水素を分子中に2個以上有する化合物としては、2価フェノール類、多価フェノール類、多価カルボン酸類が挙げられる。2価フェノールとしては、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール類が挙げられる。また、多価フェノール類としては、オルソクレゾールノボラック類、フェノールノボラック類、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1-[α-メチル-α-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンが例示される。多価カルボン酸類としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメット酸、無水トリメット酸が例示される。

【0031】また、これらのポリエステル樹脂やポリオール樹脂は、高い架橋密度を持たせると、透明性や光沢度が得られにくくなり、好ましくは非架橋若しくは弱い架橋(THF不溶分5%以下)とすることが好ましい。

【0032】また、更に、結着樹脂に非相溶のワックスの分子量分布Mw/Mnが1.0~1.2であることが好ましい。理由は定かではないが、Mw/Mnを1.0~1.2とすることで、定着時のワックスのしみ出しが効率的に行われるため、十分な耐オフセット性が得られるものと考えられる。

【0033】また、更に、結着樹脂に非相溶のワックスがエステル系又はオレフィン系のワックスとすることで、特に耐オフセット性が向上することが明らかとなった。これらのワックスは、結着樹脂に非相溶でありながら均一に分散されることから、トナーの定着時に耐オフセット性を示し、特にポリエステル樹脂やポリオール樹脂を結着樹脂として用いた場合に、その効果が高い。なお、ここでエステル系ワックスとしては、エステル結合を有するワックスのことを示し、キャンドリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス等の天然ワックス及びモンタンワックス等を示し、オレフィン系のワックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等を示す。

【0034】次に、本発明にも用いられるその他の材料について説明する。まず、結着樹脂としては、本発明の

特性からなる結着樹脂A、Bに加えて、必要に応じて以下の樹脂を混合して使用することもできる。ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂等。

【0035】次に、着色剤としては、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のトナーを得ることが可能な染料が使用できる。例えば、カーボンブラック、ランブブラック、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、レーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、等の染料など、従来公知のいかなる染料をも単独あるいは混合して使用し得る。これらの着色剤の使用量は、結着樹脂に対して、通常1～30重量%、好ましくは3～20重量%である。

【0036】また、トナーに帯電を付与する目的で帯電制御剤を用い、安定した帯電量を得ることが好ましい。この場合の帯電制御剤としては、カラートナーの色調を損なうことない透明色から白色の物質を添加し、負極性若しくは正極性にトナーを安定化付与することが好ましい。具体的には、正極性のものとして、四級アンモニウム塩類、イミダゾール金属錯体や塩類等が用いられ、負極性のものとして、サリチル酸金属錯体や塩類、有機ホ*

結着樹脂A

(スチレン-アクリル系樹脂：スチレン/n-ブチルメタクリレート共重合体、

軟化点：100℃、ピーク分子量 $\log M$ ：3.3)

結着樹脂B

*ウ素塩類、カリックスアレン系化合物等が用いられる。

【0037】また、本発明のトナーの粒径は、体積平均粒径で3～10 (μm)程度が好ましく、これよりも小粒径の場合には、現像時に地汚れの原因となったり、流動性を悪化させ、トナーの補給やクリーニング性を阻害する場合がある。また、これよりも大粒径の場合には、現像中のチリや、解像性の悪化等が問題となる場合がある。

【0038】また、外添剤として、トナーの流動性を向上させる目的で疎水性のシリカや酸化チタン、アルミナ等を添加することができる。なお、必要に応じて、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム等）や、ポリフッ化ビニリデン等を添加しても良い。

【0039】

【実施例】以下、実施例にて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特性測定は以下の通りに行なった。

【0040】① オフセット未発生温度範囲

リコー社製カラー複写機ブリテール550を用いて、転写紙（リコー社製タイプ6000-70W）に、イエロー、マゼンダ、シアン、ブラックの単色及び中間色としてレッド、ブルー、グリーンからなるベタ画像を、単色で 1.0 ± 0.1 (mg/cm^2)のトナーが現像される様に調整を行ない、定着ローラーの温度が可変となる様に調整を行なって、オフセットの発生しない温度を測定した。なお、定着ローラーには、オイルを塗布しない条件で評価を行なった。

【0041】② 光沢度

上記単色画像サンプルにおいて、定着ローラー表面温度が160℃の時のサンプルの光沢度を、日本電色工業社製のグロスメーターにより、入射角60°により計測した。この光沢は値の高い程光沢感が出る。フルカラーのコピー画像としては、適度な光沢が好まれ、10～30%程度が好ましい。

【0042】③ ヘーズ度

上記単色画像サンプルを、転写紙としてリコー社製タイプPC-DXを用い、定着ローラー表面温度が160℃の時のサンプルのヘーズ度を、スガ試験機社製の直統ヘーズコンピューターHGM-2DP型により測定した。このヘーズ度は、曇り度とも言われ、トナーの透明性を示す尺度として測定され、値の低いほど透明性が高く、OHP紙を用いた場合の発色性が良好なものとなる。また、良好な発色性を示すヘーズ度の値は、30%以下が好ましい。

【0043】実施例1

40重量部

60重量部

13

14

(スチレン-アクリル系樹脂: スチレン/n-ブチル
メタクリレート共重合体,
軟化点: 123°C, ビーク分子量 Log M: 3.9)

ワックス

5重量部

(マイクロワックス

融点: 89°C, Mw=450 Mn=300 Mw/Mn=1.50)

着色剤

(イエロートナー用)

ジスアゾ系イエロー顔料 (C. I. Pigment
Yellow 17)

5重量部

(マゼンタトナー用)

キナクリドン系マゼンタ顔料 (C. I. Pigment
Red 122)

4重量部

(シアントナー用)

銅フタロシアニンブルー顔料 (C. I. Pigment
Blue 15)

2重量部

(ブラックトナー用)

カーボンブラック

6重量部

帯電制御剤

2重量部

(サリチル酸誘導体亜鉛塩)

【0044】上記の材料を各色毎にブレンダーで充分混合したのち、100~110°Cに加熱した2本ロールによって熔融混練した。混練物を自然放冷後、カッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いて各色の母体着色粒子を得た。なお、各色母体着色粒子の体積平均粒径は、以下の通りであった。(体積平均粒径は、コールターエレクトロニクス社製のコールターカウンターモデルT-A-IIにより計測した。)

イエロー: 7.4 (μm)

マゼンタ: 7.5 (μm)

シアン: 7.6 (μm)

ブラック: 7.3 (μm)

【0045】更に、母体着色粒子100重量部に対し、疎水性シリカ0.5重量部をヘンシェルミキサーに*

*で混合を行ない、イエロー、マゼンダ、シアン、ブラック各色のトナーを得た。本トナーを、平均粒径50μmのフェライト粒子にシリコン樹脂を表面コートしたキャリア100重量部に対し、各々5重量部の割合で、ターブラミキサーにて混合して、イエロー、マゼンダ、シアン、ブラックの各色現像液を得た。

【0046】得られた現像剤をリコー社製ブリテール550にセットし、定着装置にはオイルをセットしない状態で、画像を出した。その結果、鮮明なフルカラー画像が得られ、定着性、光沢共に良好で、オフセット余裕度が高く、更にOHP紙を用いた発色性も良好なものであった。実施例の要約を表1-(1)に、また評価結果を表2に示す。

【0047】実施例2

結着樹脂A

30重量部

(スチレン-アクリル系樹脂: スチレン/n-ブチル
メタクリレート共重合体,
軟化点: 100°C, ビーク分子量 Log M: 4.4)

結着樹脂B

70重量部

(スチレン-アクリル系樹脂: 実施例1に使用したものと
軟化点: 123°C, ビーク分子量 Log M: 3.9)

ワックス

6重量部

(パラフィンワックス

融点: 70°C, Mw=300 Mn=240 Mw/Mn=1.25)

着色剤

(実施例1に同じ)

帯電制御剤

(実施例1に同じ)

【0048】上記の材料を実施例1と同様に処理して、以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

50

イエロー：7.3 (μm)
 マゼンダ：7.5 (μm)
 シアン：7.4 (μm)
 ブラック：7.5 (μm)
 【0049】更に、実施例1と同様に処理を行ない、各色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を*

結着樹脂A

{ポリオール樹脂：低分子ビスフェノール型エポキシ樹脂
 (Mn：約360)、高分子ビスフェノール型エポキシ樹脂
 (Mn：約2700)、ビスフェノールA型プロピレン
 オキシド付加体のグリシジル化合物、ビスフェノールF2, p
 ークミルフェノールから合成されたポリオール樹脂
 軟化点：105℃、ピーク分子量LogM：4.0}

結着樹脂B

{ポリエステル樹脂：ビスフェノールAのエチレンオキシド
 付加物と、プロピレンオキシド付加物及びテレフタル酸、
 コハク酸誘導体、無水トリメット酸から合成されるポリ
 エステル樹脂
 軟化点：120℃、ピーク分子量LogM：4.1}

ワックス

{エステルワックス：脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス
 融点：83℃、Mw=4600 Mn=2700
 Mw/Mn=1.70}

着色剤

(実施例1に同じ)

帯電制御剤

(実施例1に同じ)

【0051】上記の材料を実施例1と同様に処理して、以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

イエロー：7.6 (μm)
 マゼンダ：7.3 (μm)
 シアン：7.7 (μm)
 ブラック：7.2 (μm)

【0052】更に、実施例1と同様に処理を行ない、各※

*用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、鮮明なフルカラー画像が得られ、定着性、光沢共に良好で、オフセット余裕度が高く、更にOHP紙を用いた発色性も良好なものであった。実施例の要約を表1-(1)に、また評価結果を表2に示す。

【0050】実施例3

70重量部

30重量部

5重量部

※色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、鮮明なフルカラー画像が得られ、定着性、光沢共に良好で、オフセット余裕度が高く、更にOHP紙を用いた発色性も良好なものであった。実施例の要約を表1-(1)に、また評価結果を表2に示す。

【0053】実施例4

結着樹脂A

{スチレン-アクリル系樹脂：実施例2で用いたものと同じ
 軟化点：100℃、ピーク分子量LogM：4.4}

結着樹脂B

{ポリオール樹脂：低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂
 (Mn：680)、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂
 (Mn：6500)、ビスフェノールA型エチレンオキシド
 付加体のジグリシジル化合物、ビスフェノールF、p-ークミルフェノールより
 合成されたポリオール樹脂
 軟化点：115℃、ピーク分子量LogM：3.8}

ワックス

{パラフィンワックス
 融点：70℃、Mw=300 Mn=240 Mw/Mn=1.25}

着色剤

(実施例1に同じ)

帯電制御剤

30重量部

70重量部

5重量部

(実施例1と同じ)

【0054】上記の材料を実施例1と同様に処理して、以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

イエロー：7.5 (μm)

マゼンダ：7.6 (μm)

シアン：7.8 (μm)

ブラック：7.3 (μm)

【0055】更に、実施例1と同様に処理を行ない、各*

結着樹脂A

(ポリエステル樹脂：ビスフェノールAのプロピレン
オキシド付加物、テレフタル酸、フマル酸、から合成
されるポリエステル樹脂

軟化点：105℃、ピーク分子量LogM：3.7)

結着樹脂B

(ポリオール樹脂：実施例4に用いたものと同じ)

軟化点：115℃、ピーク分子量LogM：3.8)

ワックス

(エステル系ワックス：

融点：80℃、Mw=4400 Mn=3800 Mw/Mn=1.16)

着色剤

(実施例1と同じ)

帯電制御剤

(実施例1と同じ)

【0057】上記の材料を実施例1と同様に処理して、以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

イエロー：7.5 (μm)

マゼンダ：7.4 (μm)

シアン：7.3 (μm)

ブラック：7.7 (μm)

【0058】更に、実施例1と同様に処理を行ない、各※30

結着樹脂A

(ポリエステル樹脂：実施例5で使用了なものと同じ)

軟化点：105℃、ピーク分子量LogM：3.7)

結着樹脂B

(ポリエステル樹脂：実施例3で使用了なものと同じ)

軟化点：120℃、ピーク分子量 LogM：4.1)

ワックス

(ポリエチレンワックス

融点：80℃、Mw=542 Mn=517 Mw/Mn=1.05)

着色剤

(実施例1と同じ)

帯電制御剤

(実施例1と同じ)

【0060】上記の材料を実施例1と同様に処理して、以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

イエロー：7.6 (μm)

マゼンダ：7.4 (μm)

シアン：7.5 (μm)

ブラック：7.2 (μm)

【0061】更に、実施例1と同様に処理を行ない、各 50

*色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、鮮明なフルカラー画像が得られ、定着性、光沢共に良好で、オフセット余裕度が高く、更にOHP紙を用いた発色性も良好なものであった。実施例の要約を表1-(1)に、また評価結果を表2に示す。

【0056】実施例5

70重量部

30重量部

5重量部

※色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、鮮明なフルカラー画像が得られ、定着性、光沢共に良好で、オフセット余裕度が高く、更にOHP紙を用いた発色性も良好なものであった。実施例の要約を表1-(1)に、また評価結果を表2に示す。

【0059】実施例6

60重量部

40重量部

6重量部

色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、鮮明なフルカラー画像が得られ、定着性、光沢共に良好で、オフセット余裕度が高く、更にOHP紙を用いた発色性も良好なものであった。実施例の要約を表1-(1)に、また評価結果を表2に示す。

【0062】比較例1

19

20

結着樹脂A

30重量部

(スチレン-アクリル系樹脂：実施例2で使用したものと
同じ
軟化点：100℃、ピーク分子量LogM：4.4)

結着樹脂B

70重量部

(ポリエステル樹脂：ビスフェノールAのエチレンオキサイド
付加物とプロピレンオキサイド付加物、テレフタル酸、コハク
酸誘導体、無水トリメリット酸より合成されたポリエステル樹脂
軟化点：139℃、ピーク分子量 LogM：4.1)

ワックス

5重量部

(パラフィンワックス

融点：62℃, Mw=240 Mn=190 Mw/Mn=1.26)

着色剤

(実施例1に同じ)

帯電制御剤

(実施例1に同じ)

【0063】上記の材料を実施例1と同様に処理して、
以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

イエロー：7.5(μm)

マゼンダ：7.6(μm)

シアン：7.4(μm)

ブラック：7.3(μm)

*色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を
用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、オ
フセット余裕度は高いものであったが、光沢が低く、更
にOHP紙を用いた発色性は不充分なものであった。比
較例1の要約を表1-(2)に、また評価結果を表2に
示す。

【0064】更に、実施例1と同様に処理を行ない、各*

【0065】比較例2

結着樹脂A

100重量部

(スチレン-アクリル系樹脂：スチレン/n-ブチルメタ
クリレート共重合体

軟化点：113℃、ピーク分子量LogM：4.0)

ワックス

重量部

(エステル系ワックス：実施例3で使用したものと

融点：83℃, Mw=4600 Mn=2700 Mw/Mn=1.70)

着色剤

(実施例1に同じ)

帯電制御剤

(実施例1に同じ)

【0066】上記の材料を実施例1と同様に処理して、
以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

イエロー：7.7(μm)

マゼンダ：7.3(μm)

シアン：7.5(μm)

ブラック：7.6(μm)

*色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を
用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、オ
フセット余裕度が全く無く、更にOHP紙を用いた発色
性も不充分なものとなった。比較例2の要約を表1-
(2)に、また評価結果を表2に示す。

【0068】比較例3

【0067】更に、実施例1と同様に処理を行ない、各※40

結着樹脂A

60重量部

(ポリエステル樹脂：実施例5で使用したもの

軟化点：105℃、ピーク分子量LogM：3.7)

結着樹脂B

40重量部

(ポリエステル樹脂：実施例3で使用したもの

軟化点：120℃、ピーク分子量LogM：4.1)

ワックス

6重量部

(ポリプロピレンワックス

融点：130℃, Mw=8600 Mn=2270 Mw/Mn=3.80

)

着色剤

(実施例1に同じ)

帯電制御剤

(実施例1に同じ)

【0069】上記の材料を実施例1と同様に処理して、以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

イエロー：7.3(μm)

マゼンダ：7.4(μm)

シアン：7.6(μm)

ブラック：7.5(μm)

10 【0071】

【0070】更に、実施例1と同様に処理を行い、各色*

*トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、オフセット余裕度が無く、光沢やOHP紙を用いた発色性は評価が不可能であった。比較例3の要約を表1-(2)に、また評価結果を表2に示す。

【表1-(1)】

カレートトナーの構成														
実施例	トナー色	結着樹脂構成								ワックス構成				
		結着樹脂A				結着樹脂B				組成	融点 (℃)	M _w M _n M _w /M _n		
		組成	軟化点 (℃)	ピーク 分子量 (LOG M)	添加量 (重量部)	組成	軟化点 (℃)	ピーク 分子量 (LOG M)	添加量 (重量部)					
1	ブラック イエロー マゼンタ シアン	スチレン- アクリル 樹脂	100	3.3	40	スチレン- アクリル 樹脂	123	3.9	60	マイクロ ワックス		89	450 300 1.50	
2	ブラック イエロー マゼンタ シアン	スチレン- アクリル 樹脂	100	4.4	30	スチレン- アクリル 樹脂	123	3.9	70	パラフィン ワックス		70	300 240 1.25	
3	ブラック イエロー マゼンタ シアン	ポリオール 樹脂	105	4.0	70	ポリエステ ル樹脂	120	4.1	30	エステル系 ワックス		83	4600 2700 1.70	
4	ブラック イエロー マゼンタ シアン	スチレン- アクリル 樹脂	100	4.4	30	ポリオール 樹脂	115	3.8	70	パラフィン ワックス		70	300 240 1.25	
5	ブラック イエロー マゼンタ シアン	ポリエステ ル樹脂	105	3.7	70	ポリオール 樹脂	115	3.8	30	エステル系 ワックス		80	4400 3800 1.16	
6	ブラック イエロー マゼンタ シアン	ポリエステ ル樹脂	105	3.7	60	ポリエステ ル樹脂	120	4.1	40	ポリエチレン ワックス		80	542 517 1.05	

【0072】

【表1-(2)】

【0073】
【表2】

カウチトナーの構成											
比較例	トナー色	結着樹脂構成						ワックス構成			
		結着樹脂A			結着樹脂B			組成	融点 (℃)	M _w M _n M _w /M _n	
		組成	軟化点 (℃)	ピーク 分子量 (log M)	添加量 (重量部)	組成	軟化点 (℃)	ピーク 分子量 (log M)	添加量 (重量部)		
1	ブラック	スチレン- アクリル 樹脂	100	4.4	30	スチレン- アクリル 樹脂	139	4.1	70	240 190 1.26	
	イエロー										
	マゼンタ										
	シアン										
2	ブラック	スチレン- アクリル 樹脂	113	4.0	100	—	—	—	—	4600 2700 1.70	
	イエロー										
	マゼンタ										
	シアン										
3	ブラック	ポリエステ ル樹脂	4.0	3.7	60	ポリエステ ル樹脂	120	4.1	40	8600 2270 3.80	
	イエロー										
	マゼンタ										
	シアン										

10

20

30

	品質評価結果			
	定着特性			判 定
	オフセット未発生 定着温度範囲 (℃)	定着ローラー温度:160℃		
		光沢度 (%)	ヘーズ度 (%)	
実施例 1	130～180	17	24	○
実施例 2	130～190	15	25	○
実施例 3	130～200	20	22	○
実施例 4	120～200	21	20	○
実施例 5	120～200	21	20	○
実施例 6	120～210	22	18	○
比較例 1	140～220	3	60	×
比較例 2	140～160	10	40	×
比較例 3	210～220	評価不可能	評価不可能	×

【0074】

【発明の効果】請求項1のカラートナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスからなるカラートナーにおいて、結着樹脂は、互いに相溶する軟化点85～110℃の結着樹脂Aと、軟化点115～135℃の結着樹脂Bを含み、しかも結着樹脂中に結着樹脂とは非相溶の融点65～90℃のワックスが分散されているものとしたことから、定着ローラーにオイルを塗布することなしに、①良好な定着性を示し、②光沢性、透明性が高く、③高温オフセットが十分に防止されるものとなる。

【0075】請求項2のカラートナーは、前記結着樹脂A及びBの分子量分布において、いずれも分子量Log Mが3.5～4.5のメインピークを持つものとしたことから、定着されたトナー面の平滑性がより向上し、更に光沢性、透明性が向上するという効果が加わる。

【0076】請求項3のカラートナーは、前記結着樹脂A及びBがポリエステル樹脂又はポリオール樹脂からな*

*るものとしたことから、定着性、光沢性、透明性が更に向上するという効果が加わる。

【0077】請求項4のカラートナーは、前記ポリエステル樹脂が、前記一般式(I)で示されるジオール成分と、前記一般式(II)又は(III)で示される2価カルボン酸若しくはその無水物を主成分とする酸成分、とを縮合重合して得られるものとしたことから、定着性、光沢性、透明性が更に向上するという効果が加わる。

【0078】請求項5のカラートナーは、前記結着樹脂に非相溶のワックスの分子量分布Mw/Mnが1.0～1.2であるものとしたことから、耐オフセット性が更に向上するという効果が加わる。

【0079】請求項6のカラートナーは、前記結着樹脂に非相溶のワックスがエステル系又はオレフィン系のワックスであるものとしたことから、耐オフセット性が更に向上するという効果が加わる。

フロントページの続き

(72)発明者 岩本 康敬
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 宮元 聡
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 鈴木 智美
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内